Untersuchungen über Oxyazokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Robert Brubacher

aus **Kerzenheim**, bayr. Pfalz.

Uster-Zürich.
Druck von A. Gull (vorm. A. Diggelmann).
1893.

Untersuchungen über Oxyazokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Robert Brubacher

aus **Kerzenheim**, bayr. Pfalz.

Uster-Zürich.
Druck von A. Gull (vorm. A. Diggelmann).
1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0125

Seinem lieben Freunde

Herrn Direktor **Oscar von Horstig**

in Dankbarkeit und Treue

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde von Juni 1890 bis zum Juni 1891 im analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums ausgeführt. Es möge mir an dieser Stelle erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn **Prof. Dr. H. Goldschmidt**, meinen wärmsten Dank für den liebenswürdigen Beistand auszusprechen, den er mir im Verlauf der Arbeit in so hohem Masse zu Theil werden liess.

Untersuchungen über Oxyazokörper.

Im Jahre 1889 wurden in einer Arbeit von ROSELL[1]) Untersuchungen angestellt, ob die Oxyazokörper, wie es der Name andeutet, wirklich hydroxylirte Azokörper $C_6H_5N=N-C_6H_4OH$ oder aber Hydrazone von Chinonen von der Formel $C_6H_5.NH-N=C_6H_4O$ sind. ROSELL hat die Constitutionsbestimmung auf folgende Weise versucht: Die Oxyazokörper wurden mit Phenylcyanat behandelt, wobei Additionsprodukte entstanden. Diese wurden zu reduziren versucht, um nachzuweisen, ob der Rest C_6H_5NHCO an Stickstoff oder Sauerstoff gebunden sei. Bei Anwendung von Zinnchlorür fand ein zu weit gehender Zerfall statt, Zinkstaub und Essigsäure bewirkten Anlagerung zweier Wasserstoffatome, aber keine Spaltung. Aus den Eigenschaften der so gewonnenen Hydrazokörper, ihrer Unlöslichkeit in Alkalien und ihrer leichten Verseifbarkeit, glaubte ROSELL schliessen zu dürfen, dass sie Phenylcarbaminsäureester von Oxyhydrazobenzolen seien, woraus die Phenolformel der Oxyazokörper abgeleitet wurde. Weitere Versuche, Phenylcyanat auf die Oxyazokörper der Orthoreihe einwirken zu lassen, blieben resultatlos.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. H. GOLDSCHMID habe ich im Jahre 1890 die Untersuchung der Oxyazokörper wieder aufgenommen, und habe mich mit der Reduktion der Acetate und Benzoate der Oxyazokörper beschäftigt. Hierbei liess sich constatieren, dass

[1]) Ber. XXIII, 487.

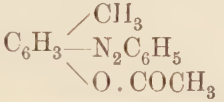
die Ester der Paraoxyazokörper sich genau so verhielten, wie die Einwirkungsprodukte von Phenylcyanat. Dieselben gingen durch Zinkstaub und Essigsäure in Hydrazo-Verbindungen über. Bei den Orthoverbindungen liess sich, in einigen Fällen wenigstens, durch genanntes Reduktionsmittel eine Spaltung des Moleküls in zwei Theile bewirken und damit die Stellung des Acetylrestes feststellen. Es fragt sich nun, ob man aus dieser auf die Constitution der Oxyazokörper selbst schliessen kann. Dies ist berechtigt. Man hat bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf Verbindungen, welche unter anderen Umständen doppelsinnig reagiren, stets einheitliche Substitutionsprodukte erhalten. Das gleichzeitige Auftreten zweier strukturisomeren Acetyl- oder Benzoylderivate ist niemals beobachtet worden. — Fälle wie das von NEF (Annal. Chem. Pharm. 258. 261) beobachtete Auftreten isomerer Benzoylderivate des Succinylbernsteinsäureesters kommen hier nicht in Betracht; denn in allen diesen Isomeren befindet sich die Benzoylgruppe an Sauerstoff gebunden. Die Isomerie beruht hier auf Verschiebungen der Doppelbindungen im hydrirten Benzolkern. — Auch hat es sich ergeben, dass in allen Fällen, in welchen man tautomere Körper mit Phenylcyanat einerseits, mit Essigsäureanhydrit andererseits in Reaction bringen konnte, analoge Derivate erzielt werden. Wie sehr die Acetylirung zur Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindung geeignet ist, haben gerade in der letzten Zeit die Untersuchungen von HANTZSCH[1]) über die isomeren Aldoxime dargethan. Wenn es demnach gelungen ist, die Stellung des Säureesters in den Estern der Oxyazokörper festzustellen, so ist damit die Constitution dieser Körperklasse erkannt. Meine Versuche, deren Beschreibung nun folgt, haben für die Hydrazonformel entschieden.

[1]) Ber. XXIV, 13.

I. Ortho-oxyazokörper.

Reduktion des Acetylbenzolazo-p-Kresols mit Zinkstaub und Essigsäure.

Das Acetat des Benzolazo-p-Kresols, dem man bisher die Formel



zuertheilt hat, habe ich aus dem Benzolazo-p-Kresol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bereitet. Ich fand den Schmelzpunkt dieses Körpers höher als angegeben ist (67—68°)[1]) nämlich bei 87—88°. Um mich zu überzeugen, dass wirklich das Acetat vorlag, nahm ich eine Analyse vor.

0,1731 gr. gaben 17.9 ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 721 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$
N 11.15	11.02 pCt.

Zum Zwecke der Reduktion wurde das Acetat in kaltem Alkohol gelöst, dann wurde Zinkstaub eingetragen und etwas verdünnte Essigsäure zugegeben; die gelbe Farbe der Lösung verschwand sofort. Beim Abfiltriren vom überschüssigen Zinkstaub färbte sich die anfangs ganz farblose Flüssigkeit dunkel. Bei Wasserzusatz trat nur unbedeutende Trübung ein. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure zersetzt und dann mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein krystallisirter Körper zurück, der durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sich reinigen liess. So wurden farblose durchsichtige Blättchen erhalten, welche bei 112° schmelzen. Diese Eigenschaften sprachen dafür, dass Acetanilid vorlag. In der That gab sich die Substanz als solche zu erkennen. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr wurde sie in Anilin und Essigsäure,

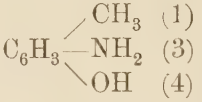
[1]) Noelting und Kohn, Ber. XVIII 353.

die durch Kakodylreaktion nachgewiesen wurde, gespalten. Die Analyse bestätigte gleichfalls das Vorliegen von Acetanilid.

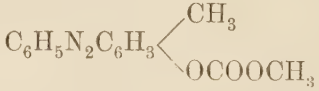
0,1671 gr. gaben 15 ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 705 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für C_8H_9NO
N 10.13	10.37 pCt.

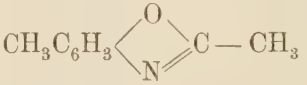
Die Ausbeute an Acetanilid ist eine gute. Aus 3 gr. des Benzolazokresolacetats wurden bei einem Versuch 1.09 gr. Acetanilid gewonnen, entsprechend 69 pCt. der Theorie. Das zweite Reaktionsprodukt, das beim Ausschütteln der angesäuerten Reaktions-Flüssigkeit in der Lösung zurückblieb, erwies sich als Amidop-Kresol.



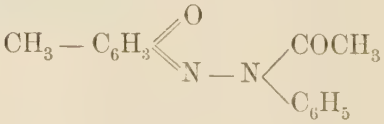
Ein derartiger Verlauf der Reaktion ist unter Zugrundelegung der üblichen Formel



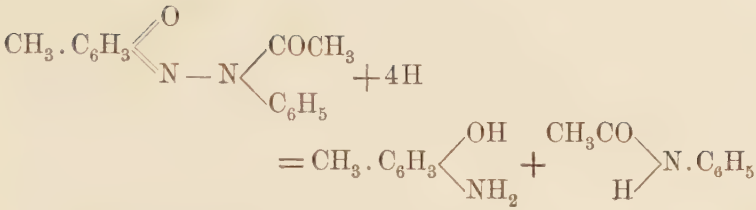
nicht gut zu erklären. Als Spaltungsprodukte einer solchen Verbindung hätte man einerseits Anilin zu erwarten, andererseits etwa Aethenylamidokresol



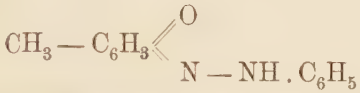
oder vielleicht Amidokresol und Essigsäure. Das Ergebniss des Versuchs drängt vielmehr dazu, anzunehmen, dass dem Acetat die Formel



zukomme.

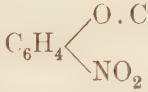


Dann ist aber Benzolazo-p-Kresol das Phenylhydrazon des o-Toluchinons:

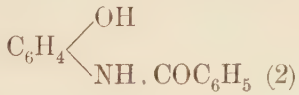


Consequenter Weise müssen dann alle Oxyazokörper als Hydrazone aufgefasst werden. Ich werde daher in der Folge dieser Abhandlung für diese Körperklasse die Hydrazonformeln anwenden. Gegen die oben gegebene Deutung des Verlaufs der Reduktion lassen sich Einwände erheben. Man könnte, was allerdings wenig wahrscheinlich wäre, annehmen, dass die bei der Reduktion verwendete Essigsäure bei der Bildung des Acetanilids betheiligt sei. Um dies zu widerlegen, wurde das Acetat des Benzolazokresols statt mit Essigsäure und Zinkstaub, mit Ameisensäure und Zinkstaub reducirt. Die Reaktionsprodukte waren dieselben: Amidokresol und Acetanilid.

Ein anderer Einwand wäre der folgende: W. Boettcher[1]) hat gefunden, dass bei der Reduktion des o-Nitrobenzolbenzoats



mit Zinn und Salzsäure das Benzoylamidophenol

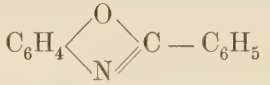


entsteht.

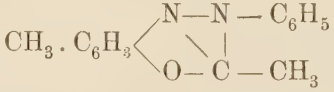
Die Benzoylgruppe würde demnach während des Reduktionsvorganges von Sauerstoff an den Stick-

[1]) Ber. XVI 622.

stoff wandern. Man könnte sich nun vorstellen, dass bei der Reduktion des Acetylbenzolazokresols eine ähnliche Wanderung der Acetylgruppe stattfinde. Immerhin wäre es dabei sonderbar, dass sie das entferntere der beiden Stickstoffatome bevorzugen würde. Dann hat aber BOETTCHER nachgewiesen, dass das Benzoylamidophenol gar nicht das direkte Reduktionsprodukt ist, sondern vielmehr zuerst die Anhydrobase



entsteht, die unter Wasseraufnahme in das Benzoylamidophenol übergeht. Wollte man bei der oben beschriebenen Bildung von Acetanilid ein ähnliches Zwischenprodukt annehmen, so käme man zu der Formel



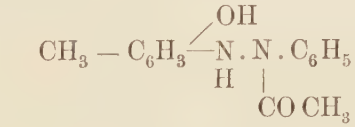
die höchst unwahrscheinlich ist.

Ich habe mich von der Unhaltbarkeit der Annahme einer solchen Wanderung des Acetylrestes direkt überzeugen können. BOETTCHER hat die von ihm beobachteten Umlagerungen bei der Reduktion des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure sowie mit Zinkstaub erhalten. Ich habe nun versucht, ob eine ähnliche Erscheinung bei dem von mir angewandten Reduktionsverfahren wahrnehmbar sei. o-Nitrophenolbenzoat wurde in alkoholischer Lösung in der Kälte mit Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure behandelt. Als die filtrirte Lösung in Wasser gegossen wurde, schied sich reichlich o-Amidophenol aus. Zinkstaub und verdünnte Essigsäure bewirken demnach gar nicht die Umlagerung.

Reduktion des Acetylbenzolazo-p-Kresol mit Natriumamalgam und Essigsäure.

Ich hatte beobachtet, dass bei der oben beschriebenen Reduktion der Acetylverbindung mitunter, wenn

nur sehr wenig Essigsäure angewendet worden war, beim Fällen mit Wasser sich ein sehr zersetzlicher, weisser Körper ausschied. Der Gedanke lag nahe, dass als erstes Reaktionsprodukt ein Hydrazokörper entstehe, der bei weiterer Reduktion in Amidokresol und Acetanilid zerfällt. Um diesen Zwischenkörper zu isoliren, wurde in der Weise verfahren, dass in die mit Essigsäure versetzte alkoholische Lösung des Acetylbenzolazokresols $2^1/_2$ prozentiges Natriumamalgam eingetragen wurde. Die Reduktion ging sehr langsam vor sich und benöthigte vielmehr Amalgam, als der Theorie entspricht. Die Reaktionsmasse wurde immer sauer gehalten. — Um die Oxydation des Reaktionsproduktes zu verhindern, wurde die Reduktion in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen, wie auch die Weiterverarbeitung in mit Kohlensäure gefüllten Gefässen stattfand. Als die alkoholische Lösung entfärbt war, wurde dieselbe mit Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein weisser Niederschlag aus, der aus mikroskopischen länglichen Blättchen bestand. Die trockene Substanz schmolz bei 124—125°. Dieselbe war leicht zersetzlich. Schon beim Liegen an der Luft färbte sie sich gelb. Beim Umkrystallisiren trat Zersetzung ein. Aus diesem Grund wurde der Körper in dem Zustand, wie er durch Ausfüllen aus der Lösung erhalten wurde, analysirt. Zwei vollständige Analysen, die mit Präparaten aus zwei Darstellungen ausgeführt wurden, ergaben, dass die neue Verbindung aus dem Acetylkörper durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen entstanden war. Sie ist demnach Acetylbenzolhydrazo-p-Kresol.



I. 0.1648 gr. gaben 0.4271 gr. Kohlensäure und 0.093 gr. Wasser.

II. 0.1925 gr. gaben 0.5002 gr. Kohlensäure und 0,1106 gr. Wasser.

III. 0,1405 gr. gaben 14 ccm. feuchten Stickstoff bei 17.5° und 726 mm. Druck.

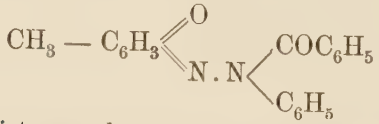
IV. 0,1542 gr. gaben 15,2 ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 732 mm. Druck.

	Gefunden;				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{15}H_{16}N_2O_2$:
C	70.68	70.75	—	—	70.31
H	6.27	6.38	—	—	6.25
N	—	—	10.95	10.99	10.94

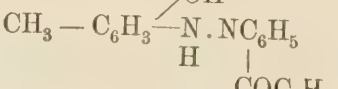
Wird der Hydrazokörper mit Natronlauge übergossen, so löst er sich sofort mit rothgelber Farbe auf. In dieser Lösung ist er nicht mehr in unverändertem Zustand enthalten. Wird die alkoholische Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, so tritt Zerfall in Amidokresol und Acetanilid ein.

Reduktion des Benzoylbenzolazo-p-Kresols.

Diese Verbindung, der die Formel



zuzuertheilen ist, wurde aus dem Benzolazokresol sowohl mittelst Benzoylchlorid als mittelst Benzoësäureanhydrid bereitet und mit allen von NOELTING und KOHN angegebenen Eigenschaften erhalten. Die Reduktion wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure vorgenommen. Dieselbe ging nicht soweit, wie bei der Acetylverbindung, sondern führte nur zu einem Hydrazokörper. Dieser wurde aus der weingeistigen Lösung mit Wasser ausgefüllt. Zur Reinigung wurde er in Benzol gelöst und daraus mit Ligroin ausgeschieden. So wurden weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 151 – 152° erhalten. Die Analyse ergab, dass ein Benzoylbenzolhydrazo-p-Kresol



vorlag.

I. 0,1555 gr. gaben 0,4282 gr. Kohlensäure und 0,083 Wasser.

II. 0,1715 gr. gaben 13,9 ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 722 mm. Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{18}N_2O_2$
C	75.09	—	75.47 pCt.
H	5.93	—	5.66 „
N	—	8.71	8.80 „

Wird der Körper mit Alkali behandelt, so bleibt er anfangs ungelöst. Bald geht er mit gelber Farbe in Lösung, wobei er aber Zersetzung erleidet. Die Unlöslichkeit in Alkalien stimmt mit der oben angeführten Formel nicht gut überein. Auch bei den übrigen von mir dargestellten Hydrazokörpern fiel diese Eigenthümlichkeit auf. Trotzdem scheint mir dieses Zurücktreten des Phenolcharakters bei den Hydrazokörpern nicht in Betracht zu kommen, gegenüber Thatsachen, wie die oben mitgetheilte Bildung von Acetanilid.

Reduktion der Acetyl- und der Benzoylverbindung des Benzolazo-β-Naphtols.

Bezüglich des Acetylbenzolazo-β-Naphtols finden sich in der Litteratur zwei Angaben. Denaro[1]) will diesen Körper durch Erhitzen des Oxyazokörpers mit Essigsäureanhydrid auf 200° erhalten haben und beschreibt denselben als braunrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 95°. Andererseit haben Meldola und East[2]) die Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vorgenommen und ein bei 117° schmelzendes Produkt erhalten. Ich habe zunächst Benzolazo-β-Naphtol einige Stunden mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht. So erhielt ich ein scheinbar einheitliches Produkt, das bei 94° schmolz und offenbar die von Denaro beschriebene Substanz war. Bei der Analyse ergab es sich aber, dass ein

[1]) Gazetta dumica 15, 407.

[2]) Journal of them. soc. 55. 117.

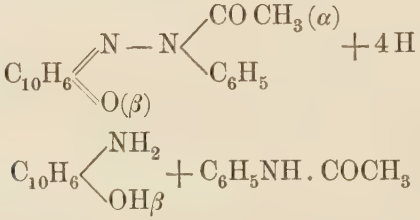
Gemenge von Acetylbenzolazo-β-Naphtol mit nicht acetylirtem Oxyazokörper vorlag.

N gefunden 10.28 pCt. Berechnet für Acetat 9.65 pCt.

Auch das Verhalten bei der Reduktion sprach für diese Annahme.

Wurde das Erhitzen mit Essigsäureanhydrid längere Zeit fortgesetzt, so entstand das von MELDOLA und EAST beschriebene Acetat vom Schmelzpunkt 117°. Dieses wurde der Reduktion unterworfen.

Die Reduktion wurde in der Weise vorgenommen, dass in die alkoholische Lösung der Acetylverbindung Zinkstaub eingetragen wurde, worauf ich solange Essigsäure zugab, bis die rothe Farbe verschwunden war. Dann wurde die filtrirte Flüssigkeit, die sich bald dunkel färbte, mit Wasser verdünnt, wobei fast gar keine Trübung eintrat. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Eindampfen reichliche Mengen von Acetanilid, das durch seine charakteristischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Krystallform) identificirt wurde. In der wässerigen Flüssigkeit war Amido-β-Naphtol enthalten, das sich durch die Ueberführung in β-Naphtochinon zu erkennen gab Die Reduktion ist demnach nach folgender Gleichung verlaufen:



Das Benzoylbenzolazo-β-Naphtol, das von MELDOLA und MORGAN[1]) beschrieben ist, gewann ich durch längeres Kochen einer Benzollösung von Benzolazo-β-Naphtol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid. Die Reduktion nahm ich in gleicher Weise vor, wie diejenige des Ace-

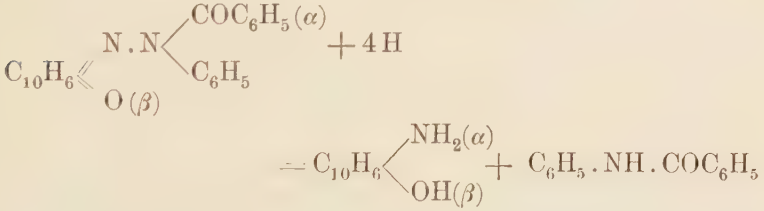
[1]) Journ. of the chem. soc. 55, 115.

tats. Beim Eingiessen der vom Zinkstaub abfiltrirten Lösung in salzsäurehaltiges Wasser, schied sich ein reichlicher weisser Niederschlag aus. Aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt, wurde das Reduktionsprodukt in glänzenden, durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 160° erhalten. Es erwies sich als Benzanilid. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zerfiel es in Anilin und Benzoesäure. Die Analyse ergab ein auf Benzanilid stimmendes Resultat.

0,1652 gaben 10.9 ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 718 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$
N 7.08	7.11 pCt.

Aus 1,14 gr. Benzoylbenzolazo-β-Naphtol wurden 0,3825 gr. Benzanilid erhalten, was 60 pCt. der Theorie ist. Neben Benzolanilid war, wie leicht nachzuweisen war, Amido-β-Naphtol entstanden. Die Reduktion war demnach in diesem Fall nach der Gleichung

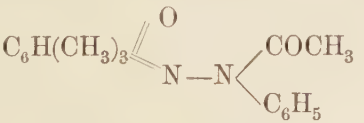


verlaufen.

Während also beim Benzolazo-p-Kresol Acetat und Benzoat bei der Reduktion ein ungleiches Verhalten zeigen, reagiren die entsprechenden Derivate des Benzolazo-β-Naphtols gleichartig.

Reduktion des Acetylbenzolázo-^1F-cumenols.

Diese Verbindung, die nach meiner Ansicht



zu formuliren ist, wurde durch anhaltendes Kochen des

Benzolazo-Ψ-cumenols mit Essigsäureanhydrid bereitet. Das aus Alkokol umkrystallisirte Acetat bildete rothgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 73—74°.

0,1519 gr. gaben 14,2 ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 723 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_2$
N 10.03	9.93 pCt.

Als die alkoholische Lösung des Acetylderivats mit Zinkstaub und wenig Essigsäure unter Kühlung reduzirt wurde, schied sich bei Zusatz von Wasser ein weisser Körper aus, der aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt wurde, weisse Blättchen bildete, die bei 123° unter Rothfärbung schmolzen. Der Analyse zufolge war ein Hydrazokörper entstanden.

0,1510 gr. gaben 14,4 ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 709 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O_2$
N 10.02	9.85 pCt.

Der Körper ist demnach Acetylbenzolhydrazo-Ψ-cumenol

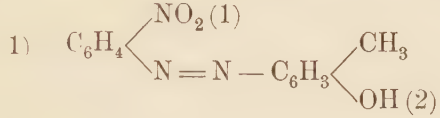
$$C_6H_5 . N(COCH_3) . NH . C_6H(CH_3)_3OH$$

Wird die Reduktion mit viel Essigsäure und ohne zu kühlen vorgenommen, so geht sie weiter. Offenbar findet Zerfall in Amido-Ψ-cumenol und Acetanilid statt. Eine nähere Untersuchung musste ich mir infolge Mangel an Substanz versagen.

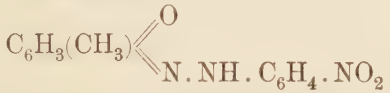
Ich versuchte auch die Benzoylverbindung des Benzolazo-Ψ-cumenols darzustellen, um deren Verhalten bei der Reduktion zu ergründen. Es gelang mir jedoch nicht, auch wenn noch so lange mit Benzoylchlorid gekocht wurde, eine Einwirkung zu erzielen. Ebenso blieb Benzoesäureanhydrid wirkungslos.

O-Nitrobenzolazo-p-Kresol und sein Acetat.

Diese Verbindung, nach der bisherigen Formulirung:



nach meiner Schreibweise:

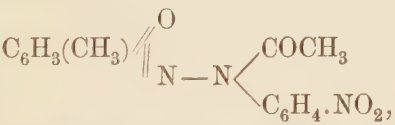


wurde durch Einwirkung von o-Nitrodiazobenzolchlorid auf eine alkoholische Lösung von p-Kresol bereitet. Die Ausbeute war eine sehr geringe. Der aus Weingeist umkrystallisirte Körper bildet rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 118°.

0,1215 gr. gaben 18.6 ccm. feuchten Stickstoff bei 18.5° und 709 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N 16.45	16.34 pCt.

Das Acetylderivat



wird durch anhaltendes Kochen des Oxyazokörpers mit Essigsäureanhydrid bereitet. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es gelbe prismatische Nadeln vor, welche bei 99 bis 100° schmelzen.

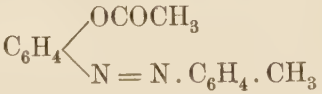
0,1536 gr. gaben 20.1 ccm. feuchten Stickstoff bei 23.5 und 717 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_3$
N 13.88	14.05 pCt.

Die Reduktion des Körpers wurde in der Absicht unternommen, hierbei zur Anhydrobase zu gelangen. Indessen war das mittelst Zinkstaub und Essigsäure erhaltene Reduktionsprodukt nicht zum krystallisiren zu bringen. Die geringe Menge der Acetylverbindung, worüber ich zu verfügen hatte, gestattete nicht eine Untersuchung in dieser Richtung weiterzuführen.

II. Paraoxyazokörper.

Wie schon oben erwähnt, geben die Acetyl- und Benzoylderivate der p Oxyazokörper bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure nur Hydrazoverbindungen. Diese sind sämmtlich in Alkalien unlösllch, was nicht für die Hydrazonformel zu sprechen scheint. Trotzdem kann man einen Unterschied in der Constitution der Oxyazokörper der ortho- und der para-Reihe nicht annehmen, da ja auch das Benzoylbenzolhydrazo-p-Kresol diese Unlöslichkeit zeigt. Dann ist aber noch eine weitere Thatsache gefunden worden, welche für die Hydrazonnatur der Paraverbindungen spricht. Wie weiter unten gezeigt wird, liefert das Acetylderivat des p-Toluolazophenols bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure eine offenbar der Semidinreihe angehörige Verbindung, welche Phenolcharakter zeigt, was mit der Formel des Acetylderivats



nicht im Einklang steht.

Reduktion des Acetyloxyazobenzol.

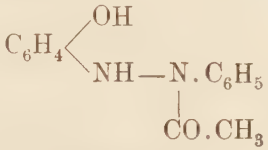
Das bei 84—85° schmelzende Acetylderivat wurde in üblicher Weise in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und etwas Essigsäure reducirt. Die Entfärbung trat momentan ein. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Wasserzusatz einen weissen Niederschlag. Dieser wurde durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. So wurden weisse, flache Nadeln erhalten, welche bei 114—115° unter Rothfärbung schmolzen. In Alkohol ist der Körper leicht löslich, ebenso in Benzol, wenig in Ligroin. Die Lösungen färben sich an der Luft bald gelb. Die Analyse stimmte auf ein Hydrazoprodukt.

I. 0,1774 gr. gaben 0,4506 gr. Kohlensäure und 0,0957 gr. Wasser.

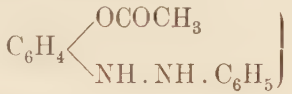
II. 0,2186 gr. gaben 23,6 ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 722 mm. Druck.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$
C	69.28	—	69.42 pCt.
H	5.99	—	5.78 „
N	—	11.54	11.57 „

Der Körper muss seiner Entstehungsweise nach als Acetyloxyhydrazobenzol



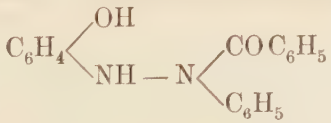
(nach der bisherigen Auffassung

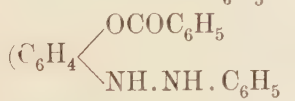


betrachtet werden.

Reduktion des Benzoyloxyazobenzols.

Die in genau derselben Weise, wie beim Acetat ausgeführte Reduktion ergab ein Produkt, das aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt wurde, weisse, drusenförmig angeordnete Prismen ergab; der Körper ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich und schmilzt bei 173° unter Rothfärbung. Er ist Benzoyloxyhydrazobenzol,





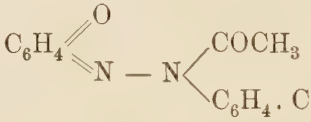
nach der alten Schreibweise.)

0,2755 gr. gaben 22,6 ccm. feuchten Stickstoff bei 13° und 725 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_2$
N 9.24	9.21 pCt.

Reduktion des Acetyl-p-toluolazophenols mit Zinkstaub und Essigsäure.

Das noch nicht beschriebene Acetylderivat des p-Toluolazophenols entsteht aus demselben durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid. Der aus Weingeist umkrystallisirte Körper bildet orangegelbe, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Die Analyse ergab, dass wirklich Acetyl-p-toluolazophenol

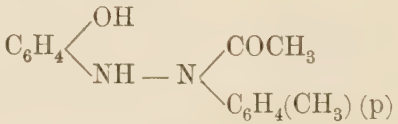


enstanden war.

0,1779 gr. gaben 19 ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 715 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$
N 11.30.	11.02 pCt.

Das in üblicher Weise gewonnene Reduktionsprodukt war nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin ein in kleinen, weissen Prismen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 106°. Die Analyse ergab, dass ein Acetyl-p-toluolhydrazophenol vorlag.



Die Analyse ergab:

I. 0,1752 gr. gaben 0,4508 gr. Kohlensäure und 0,101 gr. Wasser.

II. 0,1534 gr. gaben 15,9 ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 721 mm. Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_2$
	I.	II.	
C	70.18	—	70.31 pCt.
H	6.30	—	6.25 „
N	—	11.06	10.94 „

Gleich allen übrigen Hydrazokörpern färbt sich auch dieser beim Liegen an der Luft bald gelb. Seine Lösungen werden noch schneller oxydirt.

Reduktion des Acetyl-p-toluolazophenols mit Zinkstaub und Schwefelsäure.

Die Reduktion mit Schwefelsäure ging auffallender Weise langsamer vor sich, als die mit Essigsäure.

Während letztere momentan verläuft, musste die mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung ziemlich lange auf dem Wasserbade erhitzt werden, bis völlige Entfärbung eintrat. Als eine Probe der Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt wurde, ging viel p-Toluidin in Lösung, ein Beweis, dass ein Theil der Substanz vollständig gespalten war. Gleichzeitig färbte sich aber die alkalische Flüssigkeit intensiv blau, was für das Vorhandensein einer neuen Verbindung sprach. Um diese zu isoliren, versetzte ich die stark saure Reaktionsflüssigkeit mit Wasser und extrahirte mehrmals mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine weisse Krystallmasse zurück, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurde. Ich erhielt so weisse, sternförmig angeordnete Blättchen, welche bei 141° schmolzen. Die Analyse ergab, dass ein Isomeres des oben beschriebenen Hydrazokörpers vorlag.

I. 0,1555 gr. gaben 0,3999 gr. Kohlensäure und 0,0952 gr. Wasser.

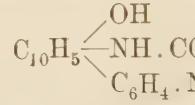
II. 0,1340 gr. gaben 13,8 ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 718 mm. Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_2$
	I.	II.	
C	70.14	—	70.31 pCt.
H	6.50	—	6.25 „
N	—	11.07	10.94 „

Die Verbindung ist in Säuren löslich, doch kann sie solchen Lösungen durch Aether entzogen werden. In

starker Natronlauge löst sie sich ebenfalls. Diese Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft intensiv blau. Aus diesem Verhalten folgt, dass dieselbe ein Amidophenol sein muss. Der Körper wurde zuerst als ein Diphenylderivat angesehen. Indessen dürfte diese Ansicht nicht richtig sein. Vielmehr liegt hier wohl ein sogenanntes Semedin vor, ein Abkömmling des Diphenylamins.

Noch sei eine Farbenreaktion der Verbindung erwähnt. Wird zu der sauren Lösung derselben ein Tropfen Eisenchlorid hinzugefügt, so tritt eine dunkelrothe Färbung ein, während sich ein dunkel gefärbter Körper abscheidet. Bei der Reduktion des Benzoylbenzolazo-β-Naphtols haben MELDOLA und MORGAN[1]) ein analoges Derivat des Phenylnaphtyls gefunden, das Benzoyldiamido-oxynaphtylphenyl, dem sie wohl mit Unrecht die Formel

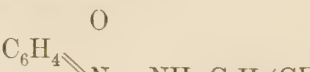


zuertheilen.

Auch hier dürfte wohl ein Semidin vorliegen.

Ψ-Cumolazophenol und seine Derivate.

Das Ψ-Cumolazophenol,



das meines Wissens noch nicht beschrieben ist, habe ich durch Einwirkung von Diazo-Ψ-Cumolchlorid

$C_6H_2\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{N_2}Cl$ 1 Mol. auf in Natron gelöstes Phenol (1 Mol.) dargestellt. Aus der alkalischen Lösung wird der Oxyazokörper am besten durch Kohlensäure ausgefällt, da er durch starke Säuren verharzt wird. Zur Reinigung wird der Niederschlag in starker Ammoniakflüssigkeit gelöst und daraus durch Kohlensäure wieder abgeschieden. So wird das Ψ-Cumolazophenol in reinem Zustand gewonnen.

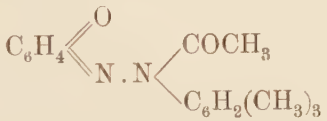
[1]) Journ. of the chem. soc. 55. 125.

0,1595 gr. gaben 17,6 ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 721 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$
N 11.89	11.67 pCt.

Die Verbindung bildet kleine Blättchen von gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 94°. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Alkalien lösen sie mit rothgelber Farbe auf.

Die Acetylverbindung

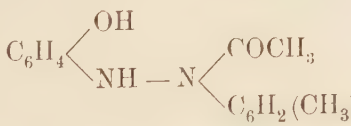


wird dargestellt durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in langen orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 105°.

0,1906 gr. gaben 17,8 ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 718 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_2$
N 9.92	9.93 pCt.

Durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf die weingeistige Lösung obiger Verbindung wird leicht ein Hydrazokörper erzeugt. Dieser, das Acetyl-*ψ*-Cumolhydrazophenol



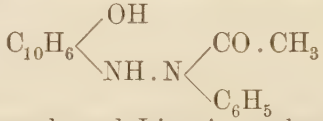
bildet nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin lange, farblose, büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 102—103° unter Rothfärbung schmolzen.

0,141 gr. gaben 13,1 ccm. feuchten Stickstoff bei 24° und 719 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O_2$
N 9.84	9.85 pCt.

Reduktion des Acetats und Benzoats von Benzolazo-α-Naphtol.

Das schon bekannte Acetylbenzolazo-α-Naphtol[1]) gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure einen Hydrazokörper, das Acetylbenzolhydrazo-α-Naphtol



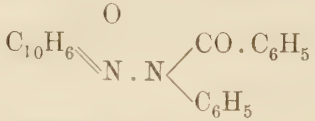
welches, aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 157° bildet.

0,1209 gr. gaben 11,2 ccm. feuchten Stickstoff bei 18.5° und 714 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_2$
N 10.01	9.59 pCt.

Der Körper ist äusserst oxydirbar. Schon nach kurzem Liegen an der Luft ist er stark gefärbt.

Das Benzoylbenzolazo-α-Naphtol

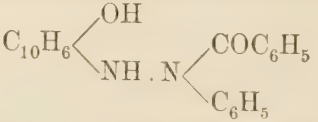


habe ich durch anhaltendes Kochen einer Benzollösung des Benzolazo-α-Naphtols mit der berechneten Menge Benzoylchlorid bereitet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich dasselbe in rotgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 118°.

0,2474 gr. gaben 18,4 ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 707 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}N_2O_2$
N 7.86	7.96 pCt.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht daraus das Benzoylbenzolhydrazo-α-Naphtol



Aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt, bildet es kleine Prismen, welche bei 162° unter Rotfärbung schmelzen. Es ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich.

[1]) Zinke und Bindewald siehe Berichte XVII 3026.

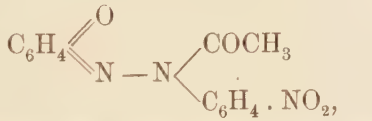
0,1582 gr. gaben 12,1 ccm. feuchten Stickstoff, bei 19,5° uno 715 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2O_2$
N 8.23	7.91 pCt.

Versuche zur Reduktion des Acetyl-o-Nitrooxyazobenzols.

Das schon von NOELTING und STRICKER[1]) beschriebene o-Nitrooxyazobenzol

wurde aus o-Nitrodiazobenzolchlorid und einer alkalischen Phenollösung dargestellt. Die Acetylirung geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid sehr leicht vor sich. Das Acetylderivat

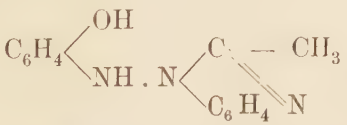


das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde, bildet gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 109°.

0,1519 gr. gaben 20,7 ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 730 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_4$
N 15.14	14.73 pCt.

Die Reduktion dieser Verbindung bot darum Interesse dar, weil hierbei eine Anhydrobase



entstehen konnte, was ein neuer Beweis für die Auffassung der Oxyazokörper als hydrazone gewesen wäre. Auch war es möglich, durch weitere Spaltung zum Aethenylphenylendiamin zu gelangen. Indessen wurden bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure nur schlecht krystallisirende Produkte erhalten, so dass bei der Kostspie-

ligkeit des Ausgangsmaterials von einem eingehenderen Studium dieses Vorgangs abgesehen werden musste. Beim Kochen des Acetylnitrooxyazobenzols mit Zinn und Salzsäure trat vollständiger Zerfall ein. Aus der Reaktionsflüssigkeit konnte o-Phenylendiamin isolirt werden, das durch Schmelzpunkt und Reaktionen leicht zu erkennen war.

[1]) Ber. XX. 2998.